

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)	
)	
Sung-hoon LEE et al)	Group Art Unit: Unassigned
)	
Application No.: Unassigned)	Examiner: Unassigned
)	
Filed: October 16, 2003)	Confirmation No.: Unassigned
)	
For: CATALYST FOR CATHODE IN FUEL)	
CELL)	
)	
)	
)	

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Korean Patent Application No. 2003-10383
Filed: February 19, 2003

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application is referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: October 16, 2003

By: 

Charles F. Wieland III
Registration No. 33,096

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

**KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE**

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

Application Number: Patent Application No. 2003-10383

Date of Application: 19 February 2003

Applicant(s): Samsung SDI Co., Ltd.

26 April 2003

COMMISSIONER

1020030010383

2003/4/28

[Document Name] Patent Application
[Application Type] Patent
[Receiver] Commissioner
[Reference No.] 0003
[Filing Date] 2003.02.19
[IPC] H01M
[Title] Catalyst for cathode of fuel cell

[[Applicant]

[Name] Samsung SDI Co., Ltd.
[Applicant code] 1-1998-001805-8

[Attorney]

[Name] Young-pil Lee
[Attorney's code] 9-1998-000334-6
[General Power of Attorney Registration No.] 1999-050326-4

[Attorney]

[Name] Hae-young Lee
[Attorney's code] 9-1999-000227-4
[General Power of Attorney Registration No.] 2000-004535-8

[Inventor]

[Name] LEE, Sung Hoon
[I.D. No.] 691001-1683716
[Zip Code] 449-904
[Address] 209-1503 Minsok Maeul Sinchang Mission Hill, Bora-ri, Kiheung-eub, Yongin-city, Kyungki-do
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]

[Name] PAK, Chan Ho
[I.D. No.] 680525-1551413
[Zip Code] 137-131
[Address] 108-206 Yangjae Woosung Apt., Yangjae 1-dong, Seocho-gu, Seoul
[Nationality] Republic of Korea

1020030010383

2003/4/28

[Inventor]

[Name] CHANG, Hyuk
[I.D. No.] 621206-1047634
[Zip Code] 463-050
[Address] 503-1304 Samhwan Apt., Seohyeon-dong, Bundang-gu, Seongnam-city, Kyungki-do
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]

[Name] SHIN, Jai Kwang
[I.D. No.] 640920-1380411
[Zip Code] 431-725
[Address] 707-505 Mokryeon Woosung Apt., Beomgye-dong, Dongan-gu, Anyang-city, Kyungki-do
[Nationality] Republic of Korea

[Request for Examination] Requested

[Application Order] We respectively submit an application according to Art. 42 of the Patent Law and request and examination according to Art. 60 of the Patent Law, as Above.
Attorney Young-pil Lee
Attorney Hae-young Lee

[Fee]

[Basic page]	16 Sheet(s)	29,000 won
[Additional page]	0 Sheet(s)	0 won
[Priority claiming fee]	0 Case(s)	0 won
[Examination fee]	7 Claim(s)	333,000 won
[Total]	362,000 Won	

[Enclosures]

1. Abstract and Specification (and Drawings)_1 copy



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출 원 번 호 : 10-2003-0010383
Application Number

출 원 년 월 일 : 2003년 02월 19일
Date of Application FEB 19, 2003

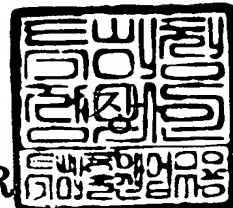
출 원 인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2003 년 03 월 07 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0003
【제출일자】	2003.02.19
【국제특허분류】	H01M
【발명의 명칭】	연료전지의 캐소드용 촉매
【발명의 영문명칭】	Catalyst for cathode of fuel cell
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-050326-4
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2000-004535-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이성훈
【성명의 영문표기】	LEE, Sung Hoon
【주민등록번호】	691001-1683716
【우편번호】	449-904
【주소】	경기도 용인시 기흥읍 보라리 민속마을 신창미션힐 209동 1503호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박찬호
【성명의 영문표기】	PAK, Chan Ho
【주민등록번호】	680525-1551413

【우편번호】	137-131
【주소】	서울특별시 서초구 양재1동 양재우성아파트 108동 206호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	장혁
【성명의 영문표기】	CHANG,Hyuk
【주민등록번호】	621206-1047634
【우편번호】	463-050
【주소】	경기도 성남시 분당구 서현동 삼환아파트 503동1304호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	신재광
【성명의 영문표기】	SHIN,Jai Kwang
【주민등록번호】	640920-1380411
【우편번호】	431-725
【주소】	경기도 안양시 동안구 범계동 목련우성아파트 707동 505호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이영필 (인) 대리인 이해영 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	16 면 29,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	7 항 333,000 원
【합계】	362,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 산소환원반응성은 높으면서 메탄올산화반응성은 낮은 촉매입자, 산소환원반응성은 높으면서 메탄올산화반응성은 낮은 촉매입자를 포함하는 담지촉매, 및 상기 담지촉매를 포함하는 캐소드를 채용한 연료전지를 제공한다.

본 발명에서 제공하는 연료전지의 캐소드용 촉매입자에 있어서, 상기 촉매입자 전체 또는 적어도 그 표면은, Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn 및 Cd 중에서 선택되는 2개 이상의 원소를 함유하는 금속합금을 포함하며, 상기 금속합금은 백금보다 높은 산소결합력을 갖거나 백금보다 낮은 수소결합력을 갖는다.

【대표도】

도 1

【색인어】

연료전지, 캐소드, 촉매입자, 담지촉매

【명세서】**【발명의 명칭】**

연료전지의 캐소드용 촉매 {Catalyst for cathode of fuel cell}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 구현예에 따른 촉매입자의 산소결합력과 수소결합력을 나타낸다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <2> 본 발명은 연료전지에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 직접메탄올연료전지에 관한 것이며, 더더욱 상세하게는 직접메탄올연료전지의 캐소드용 촉매에 대한 것이다.
- <3> 연료전지는 연료와 산소를 전기화학적으로 반응시켜 전기에너지를 생산하는 장치로서, 화력발전과는 달리 카르노 사이클을 거치지 아니하므로 그 이론적인 발전 효율이 매우 높다. 연료전지는 산업용, 가정용 및 차량구동용 전력의 공급뿐만아니라, 소형의 전기/전자 제품, 특히 휴대용 장치의 전력공급에도 적용될 수 있다.
- <4> 현재 알려져 있는 연료전지는, 사용되는 전해질의 종류에 따라 PEM (polymer electrolyte membrane, 고분자 전해질 막) 방식, 인산 (phosphoric acid) 방식, 용융탄산염 (molten carbonate) 방식, 고체산화물 (solid oxide) 방식 등으로 구분될 수 있으며, 사용되는 전해질에 따라 연료전지의 작동온도 및 구성 부품의 재질 등이 달라진다.

- <5> 연료전지는 애노드에 대한 연료 공급방식에 따라, 연료개질기를 통하여 연료를 수소부화가스로 전환시킨 후 애노드에 공급하는 외부개질형과, 기체 또는 액체 상태의 연료를 직접 애노드에 공급하는 연료직접공급형 또는 내부개질형으로 구분될 수 있다.
- <6> 연료직접공급형의 대표적인 예가 직접메탄올연료전지 (direct methanol fuel cell : DMFC) 이다. DMFC에 있어서, 일반적으로 메탄올 수용액, 또는 메탄올과 물의 혼합증기가 애노드에 공급된다. DMFC는, 외부개질기를 필요로 하지 않으며, 연료의 취급이 용이하기 때문에, 연료전지의 다양한 종류 중에서 소형화 가능성이 가장 높은 종류인 것으로 알려져 있다.
- <7> DMFC의 전기화학적 반응과정은, 연료가 산화되는 애노드 반응과, 수소이온과 산소의 환원에 의한 캐소드 반응으로 구성되며, 반응식은 다음과 같다.
- <8> 애노드 반응 : $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- + \text{CO}_2$
- <9> 캐소드 반응 : $1.5 \text{O}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O}$
- <10> 전체 반응 : $\text{CH}_3\text{OH} + 1.5 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- <11> 상기 반응식에 나타난 바와 같이, 애노드에서는 메탄올과 물이 반응하여 이산화탄소, 6개의 수소이온 및 6개의 전자가 생성된다. 생성된 수소이온은, 애노드와 캐소드 사이에 위치하는 수소이온전도성 전해질막을 매체로 하여, 캐소드로 이동한다. 캐소드에서는 수소이온, 외부회로를 통해 전달된 전자 및 산소가 반응하여 물이 생성된다. DMFC의 전체 반응은 메탄올과 산소가 반응하여 물과 이산화탄소를 생성하는 것이고, 이 과정에서 메탄올의 연소열에 해당하는 에너지의 상당량이 전기에너지로 전환된다. 이러한 반응을 촉진시키기 위하여, 애노드와 캐소드에는 촉매가 포함된다.

- <12> 상기 수소이온전도성전해질막은 애노드에서 산화반응에 의해 발생한 수소이온이 캐소드로 이동하기 위한 통로 역할을 할 뿐만아니라, 애노드와 캐소드를 분리시키는 격리막의 역할도 한다. 일반적으로 수소이온전도성전해질막은 친수성을 가지고 있으며, 적정량의 물을 흡습함으로써 이온전도성을 발휘한다.
- <13> 애노드에 공급된 메탄올의 일부는 친수성을 갖는 수소이온전도성전해질막으로 확산되어 캐소드로 이동한다. 이러한 현상을 메탄올 크로스오버 (cross-over)라 한다. 일반적으로 DMFC의 캐소드에는 백금촉매가 사용되는데, 백금촉매는 산소의 환원반응 뿐만아니라 메탄올의 산화반응도 촉진시킨다. 그리하여 크로스오버된 메탄올은 캐소드에서 산화되며, 이에 따라 DMFC의 성능은 현저하게 저하된다.
- <14> 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 메탄올의 투과를 억제시킬 수 있는 수소이온전도성전해질막을 개발하려는 노력이 진행되고 있으며, 한편으로는 메탄올과의 반응성이 낮은 캐소드용 촉매를 개발하려는 노력이 진행되고 있다.
- <15> 후자의 예로서는, 전이금속을 포함하는 질소킬레이트화합물로 이루어진 촉매가 미국특허 제6,245,707호에 개시되어 있다.
- <16> 현재 널리 사용되고 있는 DMFC의 캐소드용 촉매는 백금으로 이루어진 금속입자이다. 따라서, 종래에 개발된 DMFC의 제조 방법과 용이하게 접목되기 위해서는, 질소킬레이트화합물로 이루어진 촉매보다는 오히려 금속합금으로 이루어진 촉매가 더욱 유리한다.
- <17> 연료전지의 캐소드용 촉매로서 금속합금을 사용한 예로서는, 미국특허 제6,165,635호에 개시된 Pt-Rh-Fe 합금촉매, 미국특허 제5,126,216호에 개시된 Pt-Cr-Cu 합금촉매,

미국특허 제5,079,107호에 개시된 Pt-Ni-Co 합금촉매와 Pt-Cr-Co 합금촉매, 미국특허 제4,716,087호에 개시된 Pt-Cu 합금촉매, 미국특허 제4,677,092호에 개시된 Pt-Cr-Co 합금촉매와 Pt-V-Co 합금촉매, 미국특허 제4,447,506호에 개시된 Pt-Co-Cr 합금촉매 등이 있다.

<18> 그러나, 이러한 합금촉매는, 인산을 전해질로 사용하는 PAFC의 캐소드용 촉매이며, 산(acid) 환경에서 산소환원반응을 안정적으로 촉진시키기 위하여 개발된 것이고, 메탄올과의 반응성이 낮은 합금촉매가 개시된 예는 없다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<19> 본 발명은 산소환원반응성은 높으면서 메탄올산화반응성은 낮은 촉매입자를 제공한다.

<20> 본 발명은 산소환원반응성은 높으면서 메탄올산화반응성은 낮은 촉매입자를 포함하는 담지촉매를 제공한다.

<21> 본 발명은 상기 담지촉매를 함유하는 캐소드를 채용한 연료전지를 제공한다.

【발명의 구성 및 작용】

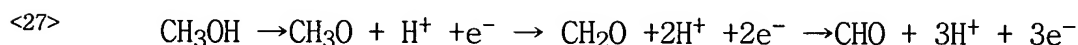
<22> 본 발명에서 제공하는 연료전지의 캐소드용 촉매입자에 있어서, 상기 촉매입자 전체 또는 적어도 그 표면은, Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn 및 Cd 중에서 선택되는 2개 이상의 원소를 함유하는 금속합금을 포함하며, 상기 금속합금은 백금보다 높은 산소결합력을 갖거나 백금보다 낮은 수소결합력을 갖는다.

<23> 또한, 본 발명은, 전기전도성을 가지며 미세기공이 형성되어 있는 다공성 담체; 및 상기 담체의 기공 내에 분산되어 있는 본 발명에 따른 촉매입자를 포함하는, 연료전지의 캐소드용 담지촉매를 제공한다.

<24> 또한, 본 발명은, 산화제의 환원반응이 일어나는 캐소드, 연료의 산화반응이 일어나는 애노드, 및 상기 캐소드와 애노드 사이에 위치하는 전해질막을 포함하는 연료전지에 있어서, 상기 캐소드는 본 발명에 따른 담지촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지를 제공한다.

<25> DMFC의 캐소드용 촉매가 가져야 할 특징은 i) 낮은 메탄올산화반응성, ii) 높은 산소환원반응성이다.

<26> 메탄올산화반응은, 먼저 메탄올(CH_3OH)이 촉매입자 표면에 흡착한 뒤 다음의 경로를 따른다.



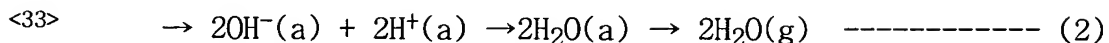
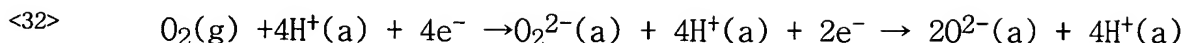
<29> 상기 반응식(1)에서 율속단계는 CH_3O 의 분해단계인 것으로 알려져 있다[M.

Mavrikakis and M. A. Barteau, J. of Molecular Catalysis A, 131, 135 (1998) 참조].

CH_3O 의 분해온도는 촉매입자와 산소와의 결합세기에 비례하고 촉매입자와 수소와의 결합세기에 반비례한다[M.A. Barteau, Catal. Lett. 8, 175 (1991) 참조].

<30> 촉매입자의 메탄올산화반응성이 낮기 위해서는 CH_3O 의 분해온도가 높아야 하고, 따라서 촉매입자와 산소와의 결합세기는 클 수록 좋으며, 촉매입자와 수소와의 결합세기는 작을 수록 좋다.

<31> 산소환원반응의 경로는 다음과 같다.



<34> 상기 반응식(2)에서, (g)는 기체상태(gas phase)를 나타내고 (a)는 촉매입자의 표면에 흡착된 상태(adsorbed phase)를 나타낸다. 산소환원반응이 잘 일어나기 위해서는 산소분자가 촉매입자의 표면에 잘 흡착되어야 하고, 흡착된 산소분자가 산소원자로 쉽게 분해되어야 한다. 이를 위해서는 산소와 촉매입자의 결합세기가 강해야 한다. 또한, 분해된 산소원자가 물로 잘 전환되기 위해서는 수소가 촉매입자의 표면에서 쉽게 탈착되어 산소원자 또는 OH 분자에 결합되어야 한다. 이를 위해서는 촉매입자와 수소의 결합세기가 약해야 한다.

<35> 결국, 촉매입자의 산소환원반응성이 높으려면, 촉매입자와 산소와의 결합세기는 클수록 좋으며, 촉매입자와 수소와의 결합세기는 작을수록 좋다. 이는 촉매입자가 낮은 메탄올산화반응성을 갖기 위한 조건과 같다.

<36> 본 발명에서 제공하는, Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn 및 Cd 중에서 선택되는 2개 이상의 원소를 함유하는 금속합금을 포함하는 촉매입자는, 놀랍게도, 백금보다 높은 산소결합력을 갖거나 백금보다 낮은 수소결합력을 갖는 것으로 나타났다.

<37> 도 1은, Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn 및 Cd 중에서 선택되는 2개의 원소를 함유하는 2원계 합금촉매입자의 수소결합력과 산소결합력을, 양자역학에 근거한 분자모델링으로 계산한 결과이다. 이때, 메탄올 분자 또는 산소 분자는 합금촉매입자 표면의 국소부분과 반응하기 때문에, 합금촉매입자는 합금금속결정으로서 모델링 하였다. 그

리고 나서, 상기 결정 표면에서의 수소 및 산소의 결합력을 계산하였다. 구체적으로, 합금금속의 결정구조로서는 면심입방계(FCC : face centered cubic based)의 CuAu 구조를 택하였으며, 수소 및 산소의 결합력은 "100" 표면과 "111" 표면에서 계산하였다. 구성성분에 따른, 수소결합력 및 산소결합력의 경향성은 두 표면에서 거의 동일한 것으로 확인되었다. 도 1에는 CuAu 구조의 "100" 표면에서의 수소결합에너지(H binding energy) 및 산소결합에너지(O binding energy)를 나타내었다.

<38> 도 1에 있어서, 수직좌표는 합금촉매입자의 산소결합력을 나타내고, 수평좌표는 합금촉매입자의 수소결합력을 나타내며, 각 점의 상단에 표기된 문자는 해당 합금촉매입자의 성분을 나타내며, 화살표는 백금으로 이루어진 촉매입자를 지시한다. 각 점으로 표시되는 합금촉매입자는 구성성분의 원자비가 1:1 이다.

<39> 도 1에 나타난 바와 같이, 상기 2원계 합금촉매입자를 나타내는 점 (point)은, (A), (B) 및 (C)의 세 영역에 분포하고 있다. 상기 (A), (B) 및 (C) 영역에 위치하는 점은 백금보다 높은 산소결합력을 갖거나 백금보다 낮은 수소결합력을 갖는다.

<40> 영역 (A)에 나타나 있는 점들은, 백금과 유사한 수소결합력을 갖는 반면 백금보다 매우 큰 산소결합력을 가지고 있기 때문에, 백금보다 높은 CH_3O 분해온도를 갖는다. 따라서, 영역 (A)에 위치하는 합금촉매입자는, 백금촉매입자와 비교할 때 낮은 메탄올산화 반응성을 나타내며, 그에 따라 메탄올크로스오버에 의한 과전압발생을 저감시킬 수 있다.

<41> 영역 (C)에 나타나 있는 점들은, 백금보다 약간 작은 산소결합력을 갖는 반면 백금보다 매우 작은 수소결합력을 가지고 있기 때문에, 백금보다 높은 CH_3O 분해온도를 갖는다. 따라서, 영역 (C)에 위치하는 합금촉매입자는, 백금촉매입자와 비교할 때 낮은 메탄

을산화반응성을 나타내며, 그에 따라 메탄올크로스오버에 의한 과전압발생을 저감시킬 수 있다.

<42> 영역 (B)에 나타나 있는 점들은, 백금보다 큰 산소결합력과 백금보다 작은 수소결합력을 갖기 때문에, 백금보다 높은 CH_3O 분해온도를 가질 뿐만 아니라 백금보다 높은 산소흡착기능과 산소환원기능을 갖는다. 따라서, 영역 (B)에 위치하는 합금촉매입자는, 백금촉매입자와 비교할 때 낮은 메탄올산화반응성을 나타내며, 그에 따라 메탄올크로스오버에 의한 과전압발생을 저감시킬 수 있다. 더욱이, 영역 (B)에 위치하는 합금촉매입자는, 백금촉매입자와 비교할 때 높은 산소환원성을 나타내며, 그에 따라 연료전지의 효율을 더욱 상승시킬 수 있다.

<43> 더욱 바람직하게는, 촉매입자 전체 또는 적어도 그 표면에 포함되는 금속합금은, Cd 및 Au; Cd 및 Ag; Cd 및 Cu; Cd 및 Ni; Cd 및 Pd; Cd 및 Pt; Zn 및 Au; Zn 및 Ag; Zn 및 Cu; Zn 및 Ni; Zn 및 Pd; Zn 및 Pt; Cu 및 Pd; Cu 및 Pt; 또는 Ag 및 Pt를 함유하는 2원계 금속합금일 수 있다.

<44> 도 1은 2원계 합금촉매입자에 대한 결과를 나타냈으나, 이 결과는, Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn 및 Cd 중에서 선택되는 3개 이상의 원소를 함유하는 다원계 합금촉매입자에 대해서도 확장될 수 있다.

<45> 본 발명의 촉매입자에 있어서, 상기 촉매입자 전체가 Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn 및 Cd 중에서 선택되는 2개 이상의 원소를 함유하는 금속합금으로 구성될 수 있다.

<46> 또는, 적어도 상기 촉매입자의 표면이 Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn 및 Cd 중에서 선택되는 2개 이상의 원소를 함유하는 금속합금으로 구성될 수도 있다. 이는 촉매입자의 산소결합력 또는 수소결합력은, 기본적으로 산소 또는 수소가 결합되는 촉매입자의 표면원소에 의해 결정되기 때문이다. 예를 들면, 촉매입자의 내부가 임의의 조성을 갖더라도, 촉매입자의 표면이 Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn 및 Cd 중에서 선택되는 2개 이상의 원소를 함유하는 금속합금으로 코팅된다면, 본 발명의 목적은 달성된다.

<47> 본 발명의 촉매입자에 포함되는 금속합금을 이루는 구성원소의 원자비는 특별히 한정되지는 않으나, 어느 한 원소의 함량이 과다하거나 과소하면 금속합금으로서의 기능이 미약해질 수 있다.

<48> 2원계 금속합금에 있어서, 이러한 점을 고려하여, Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn 및 Cd 중에서 선택되는 임의의 원소의 원자%를 약 10 내지 약 90 정도로 할 수 있다.

<49> 본 발명의 촉매입자의 제조 방법으로서의 각종 문헌에 개시되어 있는 다양한 방법이 사용될 수 있다. 예를 들면, 합금촉매입자는 다음과 같이 제조될 수 있다. 먼저, 합금촉매입자를 구성하는 금속의 전구물질로서 사용되는 2종 이상의 금속염을, 금속함량을 기준으로 얻고자 하는 원자비가 되도록 적정량을 취하여, 각각 증류수에 용해시킴으로써, 2종 이상의 금속염수용액을 준비한다. 상온에서 상기 2종 이상의 금속염수용액을 혼합한 후 3시간 동안 교반한다. 상기 금속염 혼합 용액의 pH를 8로 조정한 후, 환원제로서 수소화붕소나트륨 (NaBH_4) 2M 수용액을 상기 금속염 혼합 용액에 일시에 첨가하여 금

속염을 환원시킴으로써 침전물을 얻는다. 이 침전물을 동결건조법으로 회수함으로써 합금촉매입자를 얻는다.

<50> 본 발명의 촉매입자는, 일반적으로 다공성 담체의 미세기공에 담지된 형태로 연료전지의 캐소드에 적용된다. 본 발명에서는, 전기전도성을 가지며 미세기공이 형성되어 있는 다공성 담체; 및 상기 담체의 기공 내에 위치하는 본 발명에 따른 촉매입자를 포함하는, 연료전지의 캐소드용 담지촉매를 제공한다.

<51> 상기 담체로서는, 예를 들면, 활성탄 분말, 그래파이트 분말 또는 탄소분자체인 분말 등이 사용될 수 있다. 활성탄 분말의 구체적인 예로서는 볼칸 XC-72 (Vulcan XC-72), 케첸블랙 (ketjenblack) 등이 있다.

<52> 본 발명의 담지촉매의 제조 방법으로서는 각종 문헌에 개시되어 있는 다양한 방법이 사용될 수 있으며, 여기에서는 더 이상 상세히 설명하지 않는다.

<53> 본 발명의 촉매입자 및 담지촉매는, PEMFC (polymer electrolyte membrane fuel cell), PAFC (phosphoric acid fuel cell) 등에 적용될 수 있으며, 특히 직접메탄올연료전지에 더욱 유용하게 적용될 수 있다.

<54> 본 발명에서 제공하는 연료전지는, 산화제의 환원반응이 일어나는 캐소드, 연료의 산화반응이 일어나는 애노드, 및 상기 캐소드와 애노드 사이에 위치하는 전해질막을 포함하는 연료전지에 있어서, 상기 캐소드는 본 발명에 따른 담지촉매를 포함한다.

<55> 상기 캐소드는 산소의 환원반응을 촉진시키는 촉매층을 포함한다. 상기 촉매층은 촉매입자 또는 담지촉매와 양이온교환기를 갖는 폴리머를 포함한다.

- <56> 상기 애노드는, 수소 또는 메탄올 등과 같은 연료의 산화반응을 촉진시키는 촉매층을 포함한다. 상기 촉매층은 촉매 입자와 양이온교환기를 갖는 폴리머를 포함한다. 상기 촉매의 구체적인 예를 들면, 백금담지카본촉매, 백금-루테튬담지카본촉매 등이 있다. 특히, 백금-루테튬담지카본촉매는 메탄올과 같은 유기연료를 애노드에 직접 공급하는 경우에 유용하다.
- <57> 상기 캐소드와 애노드의 촉매층은 전해질막과 접촉하고 있다.
- <58> 상기 캐소드와 애노드는 촉매층 외에 가스확산층을 더 포함할 수 있다. 가스확산층은 전기전도성을 갖는 다공성 재료를 포함한다. 가스확산층은 집전체의 역할과 반응물과 생성물의 출입통로의 역할을 한다. 가스확산층으로서는, 예를 들면, 카본페이퍼, 더욱 바람직하게는 발수처리된 카본페이퍼, 더더욱 바람직하게는 발수처리된 카본블랙층이 도포된 발수처리된 카본페이퍼일 수 있다. 발수처리된 카본페이퍼는, PTFE (polytetrafluoroethylene) 등과 같은 소수성 고분자를 포함하고 있으며, 상기 소수성 고분자는 소결 (sintering) 되어 있다. 가스확산층의 발수처리는, 극성액체반응물과 기체반응물에 대한 출입통로를 동시에 확보하기 위한 것이다. 발수처리된 카본블랙층을 갖는 발수처리된 카본페이퍼에 있어서, 발수처리된 카본블랙층은 카본블랙; 및 소수성 바인더로서 PTFE 등과 같은 소수성 고분자를 포함하고 있으며, 앞에서 설명한 바와 같은 발수처리된 카본페이퍼의 일면에 부착되어 있다. 발수처리된 카본블랙층의 상기 소수성 고분자는 소결되어 있다.
- <59> 본 발명의 연료전지의 제조는 여러 문헌에 공지된 다양한 방법으로 이루어질 수 있으므로, 여기에서는 상세히 설명하지 않는다.

【발명의 효과】

<60> 본 발명에서 제공하는 연료전지의 캐소드용 촉매입자 또는 담지촉매는, 백금촉매입자 또는 백금담지촉매에 비하여, 우수한 산소환원반응성을 유지하면서도 낮은 메탄올산화반응성을 갖는다.

<61> 본 발명에서 제공하는 연료전지의 캐소드용 촉매입자 또는 담지촉매는, 백금촉매입자 또는 백금담지촉매에 비하여, 향상된 산소환원반응성 및 낮은 메탄올산화반응성을 갖는다.

<62> 본 발명의 연료전지에 있어서, 캐소드로 크로스오버된 메탄올의 산화반응이 더욱 억제되며, 그리하여 연료전지의 성능은 개선된다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

촉매입자 전체 또는 적어도 그 표면이 Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn 및 Cd 중에서 선택되는 2개 이상의 원소를 함유하는 금속합금을 포함하며, 상기 금속합금은 백금보다 높은 산소결합력을 갖거나 백금보다 낮은 수소결합력을 갖는, 연료전지의 캐소드용 촉매입자.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 금속합금은 백금보다 높은 산소결합력과 백금보다 낮은 수소결합력을 갖는 것을 특징으로 하는 촉매입자.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 금속합금은 Cd 및 Au; Cd 및 Ag; Cd 및 Cu; Cd 및 Ni; Cd 및 Pd; Cd 및 Pt; Zn 및 Au; Zn 및 Ag; Zn 및 Cu; Zn 및 Ni; Zn 및 Pd; Zn 및 Pt; Cu 및 Pd; Cu 및 Pt; 또는 Ag 및 Pt를 함유하는 것을 특징으로 하는 촉매입자.

【청구항 4】

전기전도성을 가지며 미세기공이 형성되어 있는 다공성 담체;

상기 담체의 기공 내에 위치하는 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 촉매입자를 포함하는,

연료전지의 캐소드용 담지촉매.

【청구항 5】

제 4 항에 있어서, 상기 담체는 활성탄, 그래파이트 또는 탄소분자체인 것을 특징으로 하는 담지촉매.

【청구항 6】

제 4 항에 있어서, 상기 담지촉매 중의 상기 촉매입자의 함량은 0.1 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는 담지촉매.

【청구항 7】

산화제의 환원반응이 일어나는 캐소드, 연료의 산화반응이 일어나는 애노드, 및 상기 캐소드와 애노드 사이에 위치하는 전해질막을 포함하는 연료전지에 있어서,

상기 캐소드는 제 4 항에 따른 담지촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지.

【도 1】

